

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-96633

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)5月30日
C 08 L 25/18	CHQ	7016-4J	審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)
C 08 G 18/62		7019-4J	
59/40		6958-4J	
C 08 L 33/26		7142-4J	
61/00		6946-4J	
61/20		6946-4J	

⑮ 発明の名称 硬化スルホン酸樹脂組成物および粒状物

⑯ 特 願 昭58-204141

⑰ 出 願 昭58(1983)10月31日

⑱ 発 明 者 宮 廻 拓 志 朝霞市泉水3-11-46 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 発 明 者 吉 田 隆 朝霞市泉水3-11-46 富士写真フイルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

1. 発明の名称

硬化スルホン酸樹脂組成物および粒状物

2. 特許請求の範囲

1. 2-アクリルアミド-2-メチルプロパン
スルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチル
プロパンスルホン酸およびスチレンスルホン酸か
らなる群より選ばれるスルホン酸基含有モノマー
から誘導される基、および水酸基含有モノマーか
ら誘導される基を構成繰り返し単位としてそれぞ
れ10モル%以上含む付加重合体が硬化剤により
架橋されてなる硬化スルホン酸樹脂組成物。

2. 上記水酸基含有モノマーが、ヒドロキシエ
チルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレ
ート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロ
キシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチル
アクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリルア
ミド、ビニルアルコール、メタリルアルコール、
ヒドロキシスチレン、ビニルベンジルアルコール
、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシ

メチルアクリルアミドおよびヒドロキシメチルメ
タクリルアミドからなる群より選ばれるものであ
ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の
硬化スルホン酸樹脂組成物。

3. 上記硬化剤がエポキシ化合物であることを
特徴とする特許請求の範囲第1項記載の硬化スル
ホン酸樹脂組成物。

4. 上記硬化剤が二価以上のイソシアネート化
合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1
項記載の硬化スルホン酸樹脂組成物。

5. 上記硬化剤がホルムアルデヒド誘導体であ
ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の
硬化スルホン酸樹脂組成物。

6. 上記付加重合体が、該スルホン酸基含有モ
ノマーから誘導される基と水酸基含有モノマーと
を構成繰り返し単位として合計90モル%以上含
むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の
硬化スルホン酸樹脂組成物。

7. 上記付加重合体が、該スルホン酸基含有モ
ノマーから誘導される基と水酸基含有モノマーと

を構成繰り返し単位としてそれぞれ20モル%以上と30モル%以上を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の硬化スルホン酸樹脂組成物。

8. 上記付加重合体が、実質的に該スルホン酸基含有モノマーから誘導される基の構成繰り返し単位20～70モル%および水酸基含有モノマーから誘導される基の構成繰り返し単位80～30モル%からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の硬化スルホン酸樹脂組成物。

9. 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびスチレンスルホン酸からなる群より選ばれるスルホン酸基含有モノマーから誘導される基、および水酸基含有モノマーから誘導される基を構成繰り返し単位としてそれぞれ10モル%以上含む付加重合体が硬化剤により架橋された硬化スルホン酸樹脂組成物よりなる粒状物。

10. 上記粒状物が相互に点接触状に接触して

れていると報告されている。ただし、この架橋重合体は重合体の生成と架橋反応が同時におこるため任意の形態の成形体として得ることが困難な場合もあり、その利用に制限がある。

そこで本発明者等は種々検討した結果、付加重合により製造した2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびスチレンスルホン酸からなる群より選ばれるスルホン酸基含有モノマーから誘導される基および水酸基含有モノマーから誘導される基をそれぞれ10モル%以上構成繰り返し単位として含む付加重合体が、エポキシ化合物などの硬化剤により架橋されて硬化スルホン酸樹脂組成物となることを見だし本発明に到達した。

〔発明の目的〕

本発明は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびスチレンスルホン酸からなる群より選ばれるスルホン酸基含有モノ

マーから誘導される基、および水酸基含有モノマーから誘導される基を構成繰り返し単位としてそれぞれ10モル%以上含む付加重合体が硬化剤により架橋されてなる硬化スルホン酸樹脂組成物を提供するものである。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、硬化スルホン酸樹脂組成物およびその粒状物に関するものである。

〔産業上の利用分野〕

スルホン酸基を有する樹脂は、合成繊維の染色性、吸湿性、吸水性、導電性等の改質剤としての用途、あるいは高分子凝集剤、粘度調整剤、紙力増強剤、顔料結合剤、分散剤、防錆剤、塗料、接着剤、コーティング剤、医療用ポリマー、メッキ添加剤、潤滑剤、洗剤および界面活性剤等の原料としての用途において有用と期待され、一部ではすでに商品化されている。

〔従来技術〕

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とエチレングリコールジメタクリレートとの架橋重合体（重合比95:5、分子量10～1000万）は、コンタクトレンズとしての眼球表面に対する親和性が従来レンズに比べて改善さ

れていると報告されている。ただし、この架橋重合体は重合体の生成と架橋反応が同時におこるため任意の形態の成形体として得ることが困難な場合もあり、その利用に制限がある。

そこで本発明者等は種々検討した結果、付加重合により製造した2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびスチレンスルホン酸からなる群より選ばれるスルホン酸基含有モノマーから誘導される基および水酸基含有モノマーから誘導される基をそれぞれ10モル%以上含む付加重合体が硬化剤により架橋されてなる硬化スルホン酸樹脂組成物を提供するものである。

またさらに、本発明の硬化スルホン酸樹脂組成物は容易に粒状物とすることもできるとの利点もある。

本発明の硬化スルホン酸樹脂組成物は、硬化性スルホン酸樹脂に硬化剤を添加することにより製造することができるため、硬化剤の添加量により硬化度を所望の程度に応じて調整することができるとの利点がある。また、本発明の硬化スルホン酸樹脂組成物は硬化温度が低いこと種々の用途に用いやすいとの利点もある。

〔発明の構成〕

上記の付加重合体は、上記スルホン酸基含有モノマーから誘導される基と水酸基含有モノマーとを構成繰り返し単位として合計90モル%以上含むことが好ましい。また、上記付加重合体は、該

スルホン酸基含有モノマーから誘導される基と水酸基含有モノマーとを 成繰り返し単位としてそれぞれ20モル%以上と30モル%以上含むことが好ましい。そして、特に上記付加重合体が、実質的に該スルホン酸基含有モノマーから誘導される基の構成繰り返し単位20~70モル%および水酸基含有モノマーから誘導される基の構成繰り返し単位80~30モル%からなることが好ましい。

本発明の硬化スルホン酸樹脂組成物の製造に用いられるスルホン酸樹脂は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびスチレンスルホン酸からなる群より選ばれるスルホン酸基含有モノマーから誘導される基および水酸基含有モノマーから誘導される基を構成繰り返し単位としてそれぞれ10モル%以上含む硬化性の付加重合体である。

本発明において用いられる水酸基含有モノマーとしては分子中に水酸基を有し、かつ上記スルホ

ン酸基含有モノマーと共重合可能な化合物であれば特に限定はない。そのような化合物の例としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリルアミド、ビニルアルコール、メタリルアルコール、ヒドロキシスチレン、ビニルベンジルアルコール、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシメチルアクリルアミドおよびヒドロキシメチルメタクリルアミドを挙げるができる。

また硬化性付加重合体は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸もしくはスチレンスルホン酸の一種ないし三種と水酸基含有モノマー、そして他のモノマーとの共重合体であってもよい。

上記の共重合体を得るときに用いられるモノマーの例としては、スチレン、酢酸ビニル、アクリ

ロニトリル、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル等があげられる。

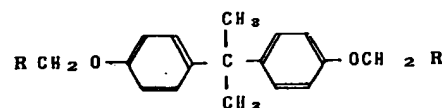
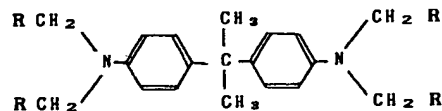
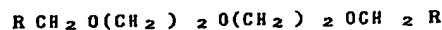
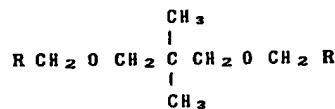
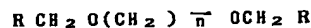
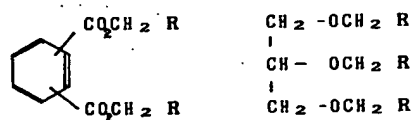
これまでに述べた共重合体は公知の方法により製造することができる。

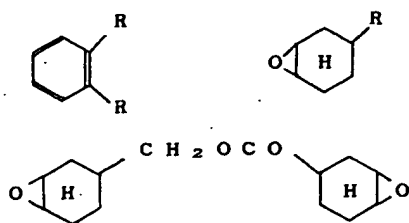
本発明において用いられる硬化剤の例としては、エポキシ化合物、二価以上のイソシアネート化合物およびホルムアルデヒド誘導体を挙げるができる。

エポキシ化合物の具体例については「エポキシ樹脂」プラスチック材料講座1、橋本邦之編著、(日刊工業新聞社1969年発行)に詳しく記載されており、たとえば、ビスフェノールA型、ハロゲン化ビスフェノール型、レゾルシン型、ビスフェノールF型、テトラヒドロキシフェニルメタン型、ノボラック型、ポリグリコール型、グリセリン

トリエーテル型等のエポキシ化合物を使用することができる。

そのようなエポキシ化合物の例としては、次に示す化合物(ただし、Rは1,2-エポキシエチル基を表わす)を挙げることができる。





硬化剤として用いられる二価以上のイソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、およびヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

硬化剤として用いられるホルムアルデヒド誘導体の例としては、メチロール尿素、トリメチロールメラミン、およびジイソプロピルホルマール等を挙げることができる。

ただし、本発明において用いられる硬化剤は上記のものに限定されるものではない。

硬化剤の添加量は、硬化スルホン酸樹脂の用途および所望の硬化度にあわせて変動させるが、一般には、硬化性スルホン酸樹脂に対して 1.25

スルホン酸基含有モノマーから誘導される基と水酸基含有モノマーから誘導される基とを構成繰り返し単位としてそれぞれ 10 モル% 以上含む付加重合体) と硬化剤の混合物を、たとえば水などの溶媒に滴状に分散したのち、この分散液を加熱することにより硬化スルホン酸樹脂組成物の粒状物を容易に製造することができる。この点を更に詳しく述べる。

すなわち、まず硬化性スルホン酸樹脂と硬化剤とを、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、メタノール、エタノール、ブタノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロリド、エチレンクロリド、クロロホルム、水あるいは上記の溶媒から選ばれる二種以上の溶媒の組合せからなる混合溶媒などに溶解し、この溶液を、界面活性剤 (例、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等) を含む水に分散することにより、硬化性スルホン酸樹脂と硬化剤とからなる粒径が 0.5 ~ 30 μm の微粒相を調製する。なおここで

重量% 以上、好ましくは 5 ~ 50 重量% の範囲から選択される。

本発明の硬化スルホン酸樹脂組成物は、硬化性スルホン酸樹脂と硬化剤とを接触させながら加熱することにより製造することができる。その際の加熱温度は樹脂の組成および硬化剤の種類などにより異なるが、一般には 20 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、好ましくは 30 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲から選択される。

前述のように本発明の硬化スルホン酸樹脂組成物は、その製造時に用いる硬化剤の添加量を調節することにより、所望の硬化度の硬化スルホン酸樹脂として得ることができる。従って、用途にあわせて種々の硬化度とすることにより、各種の成形体および積層構造体などに成形することができる。

特に、硬化性スルホン酸樹脂 (2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびスチレンスルホン酸からなる群より選ばれる

用いられる溶媒の沸点は、のちの工程における溶媒の留去を容易にするため、30 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましい。

なお界面活性剤とともに保護コロイド (例、ゼラチン、ポリビニルアルコール等) を共存させておくと、分散および微粒化が容易となるなどの利点がある。

微粒相が生成したら、その分散液を加熱することにより硬化スルホン酸樹脂組成物の微粒子成形体が生成する。この加熱温度は、40 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ぶことが、分散媒の除去を同時にこなえるので好ましい。

生成した粒状物は、たとえば過乾燥により分散媒から分離され乾燥される。粒状物の粒径は製造条件により異なるが、通常は 0.5 ~ 30 μm である。

未硬化のスルホン酸樹脂組成物微粒子が分散している分散液を支持体または他の層の上へ塗布等の方法により適用し、ついでスルホン酸樹脂組成物が硬化する温度に加熱して分散媒を蒸発させて

除去することにより、スルホン酸樹脂組成物微粒子相互が点接点状の接合を保ちながら架橋接着され、硬化したスルホン酸樹脂微粒子が相互に点接点状に接着固化した連続空隙含有粒状構造体層を作ることができる。このようにして、作られた連続空隙含有粒状構造体層は特開昭55-90859号公報に記載の多層分析要素の液体の分析または輸送用粒状構造体層として用いられるほかに多層分析要素の多孔性試薬層等として用いることができる。

また、本発明の硬化スルホン酸樹脂組成物は多層積層構造体の形態として、イオン交換膜、ジアゾフィルム用バインダー、血液分析スライド用多層分析要素のバインダー、ハロゲン化銀感光材料用バインダー、磁性テープ用バインダーなどの各種の用途に用いることもできる。

たとえば、本発明の硬化スルホン酸樹脂組成物を含む一体型多層積層構造体は、まず透明支持体（ゼラチン下塗り）を施すこともできる）上に、硬化性スルホン酸樹脂と硬化剤との混合物を含む溶

ンジイソシアネート（硬化剤）を50mg添加した。

ゼラチン下塗りが施されている厚さが200μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム支持体の上に上記の硬化性スルホン酸樹脂組成物溶液を厚さが4μmとなるように塗布し、これを80℃において30分間加熱した。

次にこの樹脂組成物層の上に厚さ5μmの二酸化チタン層（平均粒径0.4μmの二酸化チタン10重量部に対してバインダーとしてのアガロースが1重量部加えられて形成された層）を形成した。

この層状物を80℃で30分間加熱し、二酸化チタン層表面の状態を目視により観察したが、ひび割れの現象は見られなかった。すなわち、樹脂組成物層は加熱によっても収縮することがないところから、充分硬化した硬化スルホン酸樹脂層になっていることが判明した。

なお、比較のために、硬化剤（ヘキサメチレンジイソシアネート）を添加していないヒドロキシ

液を塗布し、この塗布物を硬化温度範囲のなかから適宜選ばれた温度において加熱処理することにより硬化スルホン酸樹脂組成物層を形成する。そして所望により、さらに多層積層構造体の用途に応じて、別層を一つ以上積層することも可能である。

以上のように、本発明の硬化スルホン酸樹脂組成物は、その組成を変えることによりその硬化度を目的にあわせて調整することができるので、硬化スルホン酸樹脂組成物を成形体として使用する場合には、その用途に応じて種々の硬化度の硬化スルホン酸樹脂を含む一体型の積層構造体あるいは粒状物を形成することが可能となる。

以下に本発明の実施例を示す。

[実施例1] 層状硬化組成物の製造

ヒドロキシプロピルメタクリレート・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体（モル比70:30、硬化性スルホン酸樹脂）500mgを、アセトン3mlとエタノール2mlの混合溶媒に溶かし、これにヘキサメチレ

ンジイソシアネート（硬化剤）を50mg添加した。これを前記の硬化性スルホン酸樹脂溶液のかわりに使用する以外は同様にして支持体上に樹脂層を形成し、さらに二酸化チタン層を形成して層状物を得た。この層状物を同じく

80℃で30分間加熱したところ二酸化チタン層の表面には多数のひび割れが発生した。すなわち、この硬化剤無添加ヒドロキシプロピルメタクリレート・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体は一体型層状構造体の構成材料としては不十分な点があることが確認された。

[実施例2] 層状硬化組成物の製造

ヒドロキシプロピルメタクリレート・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体（モル比60:40、硬化性スルホン酸樹脂）500mgを、アセトン1mlとエタノール4mlの混合溶媒に溶かし、これにブタンジオールジグリシジルエーテル（硬化剤）を50mg添加

した。

上記の樹脂溶液を用いて実施例1と同様の方法に、PETフィルム支持体と樹脂組成物層（厚み15 μ m）からなる一体型の積層体を得た。

この一体型積層体を40℃の温水中に浸漬し、この温水中で該樹脂層がPETフィルム支持体から剥離するかどうかを調べた。

また、ブタンジオールジグリシジルエーテル（硬化剤）を添加しなかった以外は同様にして調製した樹脂溶液を用いて比較用の一体型の積層体を得て、これについても同様な観察を行なった。

硬化剤無添加の場合には、樹脂層は温水中に溶解して消失したが、硬化剤添加のものは、温水中に溶解することなく、またその剥離もしないことが確認された。

〔実施例3〕 粒状硬化組成物の製造

ヒドロキシスチレン・スチレンスルホン酸ブチル共重合体（モル比50：50、 $[\eta] = 0.27$ ）1.0gをヘキサジオールジグリシジルエーテル0.3gとともに、メチレンクロリド4

mlとメタノール1mlとの混合溶媒に溶かしたものを、蒸留水100mlにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5g、ゼラチン1.0gを溶かした分散媒中に激しく攪拌しながら徐々に添加して、粒状物を形成した。この粒状物を含む試料を70℃に加熱することにより、共重合体組成物の硬化とメチレンクロリドとメタノールの除去を行なった。

次に、この粒状物を遠心分離操作により集め、これを蒸留水50mlに分散させ、プロナーゼCでゼラチンを分解させて粒状硬化物を得た。

なお上記の硬化粒状物をアセトン・メタノール（1：1）の混合溶媒中に分散させて、粒状物の状態の変化を観察したが、粒状物は溶解などのような異常な挙動を示さなかった。

また、ブタンジオールジグリシジルエーテル（硬化剤）を添加しなかった以外は同様にして調製した樹脂溶液を用いて同様な操作により粒状物を得た。この粒状物をアセトン・メタノール（1：1）の混合溶媒中に分散させたところ、粒状物

は短時間のうちに溶解して消失した。

〔実施例4〕 アミラーゼ活性定量用多層分析

要求の製造

ゼラチン下塗り層を有する無色透明のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム支持体（厚さ180 μ m）の上に下記の各層を順次塗布形成することによりアミラーゼ活性定量用多層分析要素を製造した。

（1）呈色反応層

塗布液組成

2-メトキシ-5-テトラデシル
オキシカルボニルベンゼンジアゾ
ニウムテトラフルオロボレート 50mg
ヒドロキシプロピルメタクリレート・
2-アクリルアミド-2-メチル
プロパンスルホン酸重合体
[モル比50：50、30%水・
エタノール（容積比1：1）溶液、
25℃の粘度：540cps] 400mg

ブタンジオール

ジグリシジルエーテル 20mg
蒸留水 2ml
エタノール 2ml
アセトン 1ml

層の形成

均一に溶解して調製した上記の塗布液を60℃でPET支持体上に塗布したのち、これを乾燥して呈色反応層を形成した。乾燥後の呈色反応層の厚さは4 μ mであった。

（2）拡散防止層

蒸留水50mlと二酸化チタン微粉末80gとをホモジナイザーを用いて混合分散させ、ついでアガロース3%水溶液300gとp-ノニルフェノキシグリセリン0.5gを添加して均一な分散液とした。この分散液を呈色反応層の上に塗布して乾燥することにより拡散防止層を形成した。乾燥後の拡散防止層の厚さは6 μ mであった。

（3）基質層

層に反応性カブラー2-[8-ヒドロキシ

- 3, 6-ビス(ナトリウムスルホナト)-1-ナフチルアミノ]-4, 6-ジクロロ-S-トリアジン]を平均18:1(酸中のグルコース単位数:反応性カブラー分子数)の割合で結合させたカブラー酸粉10gとp-ノニルフェノキシグリセリン(25%水溶液)2gとをpH7の0.2M磷酸カリウム緩衝液に溶解し、得られた溶液を拡散防止層の上に塗布し乾燥することにより基質層を形成した。乾燥後の基質層の厚さは2.8 μ mであった。

(4) 多孔性展開層

基質層を水で湿らせ、この上に、厚さ150 μ m、平均孔径3.0 μ mのメンブランフィルター(FM-300:富士写真フィルム調製)を軽く圧力をかけて接着して多孔性展開層とした。

このようにして得られた多層分析要素をPETフィルム側から観察したところ、二酸化チタン微粉末含有拡散防止層は平滑で、ひび割れなどの異常現象は見られなかった。

[多層分析要素の評価]

色の光学濃度は0.51であった。

上記のアミラーゼ活性定量用多層分析要素の展開層の上にアミラーゼ溶液(新鮮なヒト唾液を7%アルブミン含有生理食塩水で希釈することにより得た1,500U/mlの活性値を有するもの)10 μ lをスポットしたのち37℃で15分間インキュベーションした。

ついで、波長560nmにおける発色光学濃度をPETフィルム側から反射測光した結果、光学濃度は0.88であった。

一方、呈色反応層の形成材料として用いたヒドロキシプロピルメタクリレート・2-アクリルアミド・2-メチルプロパンスルホン酸重合体(硬化性重合体)をメチルビニルエーテル・マレイン酸モノメチル共重合体(モル比50:50)に換えた以外は同様にしてアミラーゼ活性定量用多層分析要素を製造した。

このようにして得られた多層分析要素をPETフィルム側から観察したところ、酸化チタン微粉末含有拡散防止層に多数のひび割れが見られた。

またこれについて同様な発色試験を行なった発

特許出願人 富士写真フィルム株式会社
代理人 弁理士 柳 川 泰 男